

LIQUID CRYSTAL NATURE ELECTRIC CONDUCTIVE ELEMENT

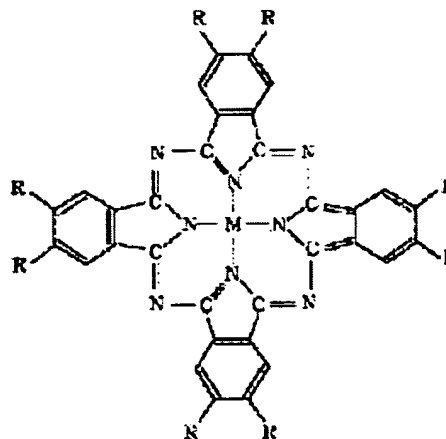
Patent number: JP2002050485
Publication date: 2002-02-15
Inventor: TSUBOYAMA AKIRA; OKADA SHINJIRO; TAKIGUCHI TAKAO;
MORIYAMA TAKASHI
Applicant: CANON INC
Classification:
- **international:** H05B33/22; H01L51/00; H05B33/14
- **european:**
Application number: JP20000238688 20000807
Priority number(s):

Report a data error here

Abstract of JP2002050485

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a liquid crystal nature electric conductive element with a high engine performance using good current characteristics origination in a degree of orientation order by self-organization of a metal complex liquid crystal containing a metal atom.

SOLUTION: At least one liquid crystal compound layer is arranged between a pair of electrodes, and the liquid crystal compound layer is constituted of a metal complex liquid crystal compound containing at least one metal atom. The metal complex liquid crystal compound is phthalocyanine metal complex liquid crystal expressed with a formula (1).



Data supplied from the *esp@cenet* database - Patent Abstracts of Japan

BEST AVAILABLE COPY

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-50485

(P 2 0 0 2 - 5 0 4 8 5 A)

(43) 公開日 平成14年2月15日(2002.2.15)

(51) Int. Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード (参考)
H05B 33/22		H05B 33/22	D 3K007
H01L 51/00		33/14	A 4C050
H05B 33/14		C07D487/22	4H048
// C07D487/22		C07F 1/08	C
C07F 1/08		5/06	F
審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 9 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願2000-238688(P 2000-238688)

(22) 出願日 平成12年8月7日(2000.8.7)

(71) 出願人 000001007

キヤノン株式会社

東京都大田区下丸子3丁目30番2号

(72) 発明者 坪山 明

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内

(72) 発明者 岡田 伸二郎

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内

(74) 代理人 100069017

弁理士 渡辺 徳廣

最終頁に続く

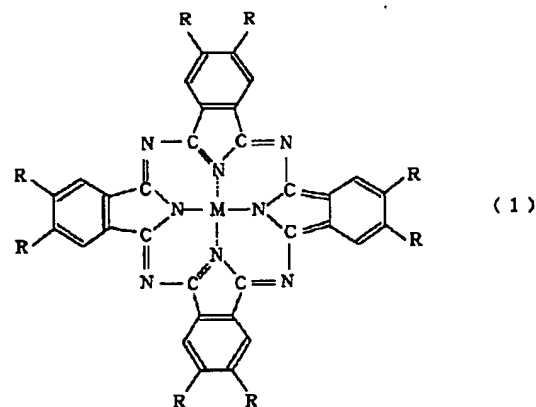
(54) 【発明の名称】 液晶性導電素子

(57) 【要約】

【課題】 金属原子を含む金属錯体液晶の自己組織性による配向秩序度に由来する良好な電流特性を利用した性能の高い液晶性導電素子を提供する。

【解決手段】 一对の電極間に少なくとも1層の液晶化合物層が配置され、該液晶化合物層が少なくとも金属原子を1つ含む金属錯体液晶化合物から構成される液晶性導電素子。金属錯体液晶化合物が、一般式(1)で表されるフタロシアニン金属錯体液晶である。

【化1】



(Mは金属原子、Rはアルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、ハロアルキル基、ハロアルコキシ基またはハロアルキルチオ基を示す)

【特許請求の範囲】

【請求項1】 一对の電極間に少なくとも1層の液晶化合物層が配置され、該液晶化合物層が少なくとも金属原子を1つ含む金属錯体液晶化合物から構成されていることを特徴とする液晶性導電素子。

【請求項2】 前記液晶化合物層が金属錯体液晶化合物を真空蒸着法により層形成してなる請求項1記載の液晶性導電素子。

【請求項3】 前記液晶化合物層が金属錯体液晶化合物をスピンコート法により層形成してなる請求項1記載の

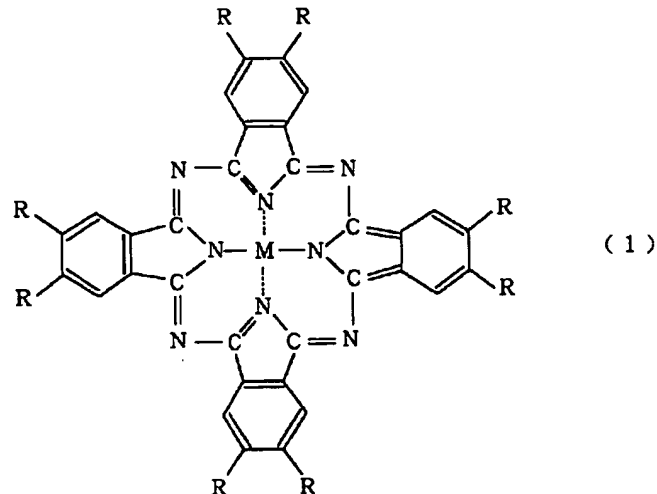
液晶性導電素子。

【請求項4】 前記金属錯体液晶化合物がディスコティックカラムナ相を有する請求項1記載の液晶性導電素子。

【請求項5】 前記金属錯体液晶化合物がスメクティック相を有する請求項1記載の液晶性導電素子。

【請求項6】 前記金属錯体液晶化合物が、下記一般式(1)で表されるフタロシアニン金属錯体液晶である請求項1乃至5のいずれかの項に記載の液晶性導電素子。

【化1】



(式中、Mは金属原子、Rはアルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、ハロアルキル基、ハロアルコキシ基またはハロアルキルチオ基を示す。)

【請求項7】 前記金属錯体液晶化合物から構成される液晶化合物層が有機エレクトロルミネセンス素子のキャリア輸送層である請求項1記載の液晶性導電素子。

【請求項8】 前記有機エレクトロルミネセンス素子が複数の有機膜層からなり、その少なくとも1層がアモルファス状態を呈するアモルファス状態層であり、少なくとも1層が前記金属錯体液晶化合物から構成される液晶化合物層である請求項7記載の液晶性導電素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、液晶の自己配列性と電気導電性を利用した液晶導電性素子にかかわるものであり、さらに詳しくは、液晶をキャリア輸送層に用いる有機発光素子や、液晶の導電性を利用したトランジスタやダイオードなどの電子素子に関するものである。

【0002】

【従来の技術】有機エレクトロルミネセンス素子（以下、有機EL素子と記す）は、高速応答性や高効率の発光素子として、応用研究が精力的に行われている。その有機EL素子の基本的な構成図を図5および図6に示す。【例えば、“Macromol. Symp.” 125, 1~48頁（1997年）参照】

【0003】図5に示すように、一般に有機EL素子

は、透明基板15上に透明電極14を設け、該透明電極14と金属電極11の間に複数層からなる有機層20から構成される。

【0004】図5では、有機層20が発光層12とホール輸送層13からなる。透明電極14としては、仕事関数が高いITOなどが用いられ、透明電極からホール輸送層への良好なホール注入特性を持たせている。金属電極11としては、アルミニウム、マグネシウムあるいはそれらを用いた合金などの仕事関数の小さな金属材料を用いて、有機層への良好な電子注入性を持たせる。これらの電極の膜厚は50~200nmが用いられる。

【0005】発光層12には、下記の構造式に示すAlq3などの電子輸送性と発光特性を有するアルミキノリノール錯体誘導体などが用いられる。また、ホール輸送層には、例えば下記の構造式に示すαNPDなどのトリフェニルジアン誘導体など電子供与性を有する材料が用いられる。

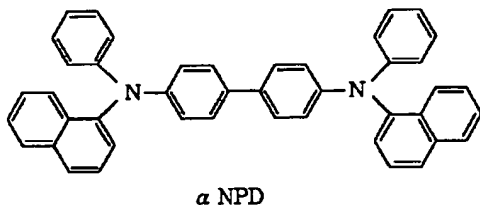
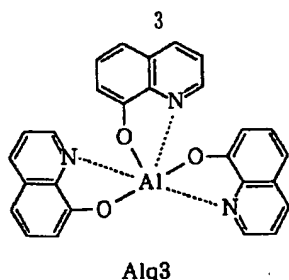
【0006】

【化2】

30

40

50



【0007】以上の様に構成された有機EL素子は整流性を示し、金属電極を陰極に透明電極を陽極になるように電界を印加すると、金属電極から電子が発光層に注入され、透明電極からはホールが注入される。

【0008】注入されたホールと電子は発光層内で再結合により励起子が生じ発光する。この時ホール輸送層は電子のプロッキング層の役割を果たし、発光層/ホール輸送層界面の再結合効率が上がり、発光効率が上がる。

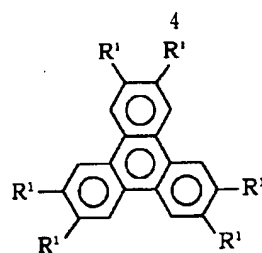
【0009】さらに、図6の有機EL素子では、図5の金属電極11と発光層12の間に、電子輸送層16が設けられている。発光と電子・ホール輸送を分離して、より効果的なキャリアプロッキング構成にすることで、効率的な発光を行うことができる。電子輸送層としては、例えば、オキサジアゾール誘導体などを用いることができる。これまでに述べた有機層は2層あるいは3層の膜厚総計で50～500nm前後が用いられる。

【0010】また、キャリアの電極からの注入性能も発光効率を左右する問題である。アモルファス材料を用いた場合のキャリア注入性が発光効率を決めていると言われており、アモルファス材料は必ずしも、十分なキャリア注入特性を有していないと考えられている。

【0011】そこで、新しい電荷輸送層や発光層に高移動度を有する液晶材料を用いることが期待されている。高キャリア輸送能のある液晶材料としては、ディスコティック液晶相や高い秩序度を有するスメクチック相があげられる。代表例として下記に示す構造式を有する液晶材料が挙げられる。ディスコティック液晶としては、下記に示す液晶化合物(1)～(4)のトリフェニレン系の液晶相があげられる。(論文“advanced Materials”1996. 8, No. 10参照)。

【0012】

【化3】



液晶化合物 1: $R^1 = SC_6H_{13}$

液晶化合物 2: $R^1 = OC_6H_5$

液晶化合物 3: $R^1 = OC_6H_{11}$

液晶化合物 4: $R^1 = OC_6H_{13}$

【0013】上記の液晶化合物(1)～(4)の側鎖R¹は、C、H、O-やC、H、O-、C、H、O-のアルコキシ基やC、H、S-のチオエーテル基が高移動度($10^{-1} \sim 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$)のホール輸送性を有することが知られている。これらはディスコティック・コラムナ相を示し、ディスク状の液晶分子がコラムを形成し、豊富なπ電子骨格を有するトリフェニレン基が互いに重なり合う形で配向するため、トリフェニレン基を介して良好なホール輸送性が得られる。

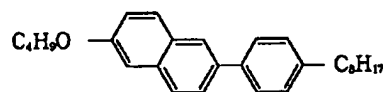
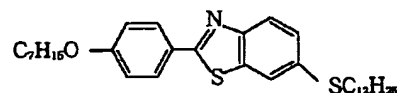
【0014】ディスコティック液晶の骨格としては、上記トリフェニレンや、フタロシアニン誘導体、ナフトロシアニン誘導体、トルクセン誘導体、ヘキサベンゾコロン誘導体、ジベンゾピレン誘導体などがあげられる。

【0015】また、下記の液晶化合物(6)、(7)に示す様な代表的なスメクチック液晶が挙げられる。

(“応用物理”第68巻、第1号、p26(1999)参照)。

【0016】

【化4】



【0017】フェニルベンゾチアゾール誘導体である液晶化合物(6)(SmA相を有する)はホール輸送層であり、フェニルナフタレン誘導体である液晶化合物

(7)(SmA及びSmE相を有し、より高秩序度を有するSmE相がより高移動度を示す)はホール・電子の両極性輸送材料である。ここに示した液晶化合物は $10^{-1} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 以上の高移動度を示す。

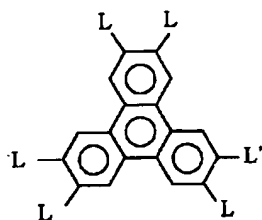
【0018】上記の骨格以外の液晶化合物でも棒状の骨格を有し、スメクチック液晶を有するものであればよ

い。これら液晶化合物を図5および図6に示した有機EL素子の電子・ホール輸送材料に用いることができる。

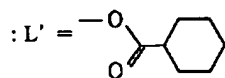
【0019】また、これまでに液晶を有機EL素子に応用した例がある。Wendorffらは、ディスコティック液晶の膜をスピンコーティング法を用いて形成し、その上にLB法より発光層を生成した発光素子の報告を行っている(“Polym. Adv. Technol.” p443 (1998))。この報告によれば、下記に示す液晶化合物(5)を用いてディスコティック液晶を垂直配向させることで電流値の向上が図られているが、実用上十分な電流値が得られているとは考えにくい。

【0020】

【化5】



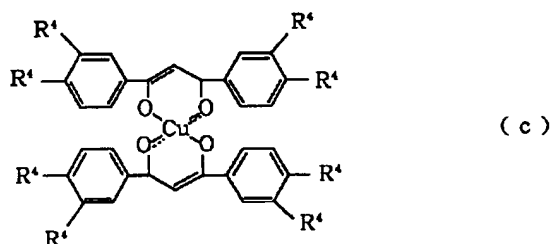
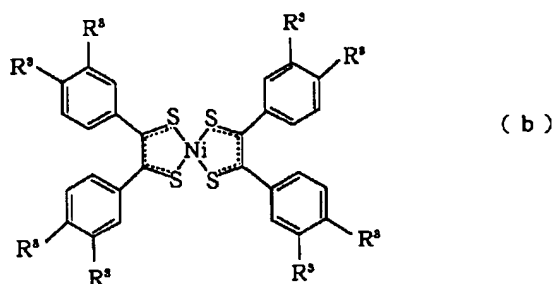
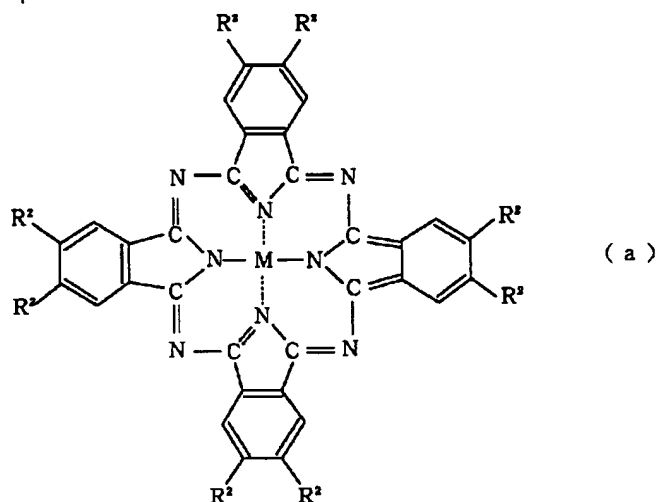
液晶化合物 5 : L = OC₆H₁₁



【0021】一方、導電性素子に使用が期待される金属錯体液晶としては、大田の総説(“第20回液晶討論会予稿集”44頁、1994年)に記載されてるように、例えば、下記の構造式に示す(a)フタロシアニン液晶、(b)ジチオレン系ニッケル錯体液晶、(c)β-ジケトン系Cu(II)錯体液晶などがある。以上はディスコティック液晶であるが、スメクティック液晶としては、下記の構造式(d)に示すジチオレン系ニッケル錯体液晶などがある。

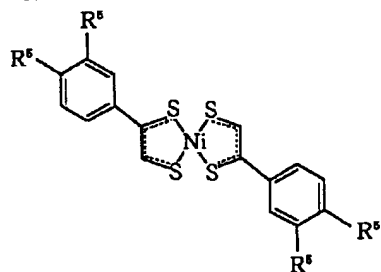
【0022】

【化6】



【0023】

【化7】



【0024】上記の式中、R¹～R⁵は置換基を示す。

【0025】しかしながら、これらは、基礎的なキャリア輸送特性や電流特性が測定されるにとどまり、例えば、有機ルミネセンス素子などへの実際に素子に組み込んで素子化した応用例などが無い。

【0026】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、この様な従来技術の問題点に鑑みてなされたものであり、金属原子

を含む金属錯体液晶の自己組織性による配向秩序度由来する良好な電流特性を利用した性能の高い液晶性導電素子を提供することを目的とするものである。

【0027】

【課題を解決するための手段】即ち、本発明は、一対の電極間に少なくとも1層の液晶化合物層が配置され、該液晶化合物層が少なくとも金属原子を1つ含む金属錯体液晶化合物から構成されていることを特徴とする液晶性導電素子である。

40

【0028】前記液晶化合物層が金属錯体液晶化合物を真空蒸着法またはスピンコート法により層形成しているのが好ましい。前記金属錯体液晶化合物がディスコティックカラムナ相またはスメクティック相を有するのが好ましい。

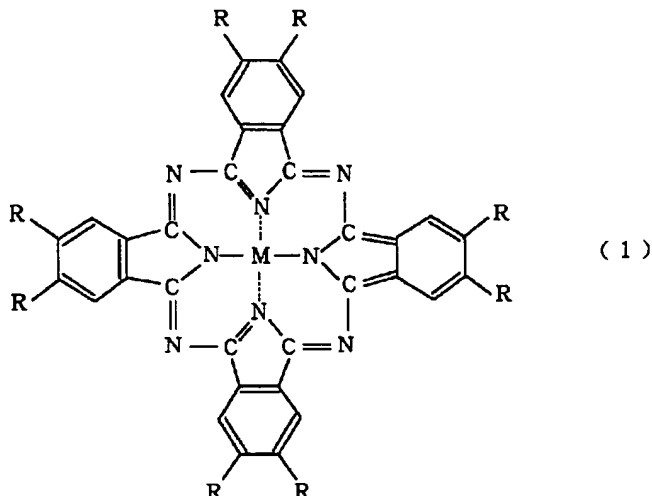
【0029】前記金属錯体液晶化合物が、下記一般式

(1) で表されるフタロシアニン金属錯体液晶であるのが好ましい。

【0030】

50

【化8】



【0031】(式中、Mは金属原子、Rはアルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、ハロアルキル基、ハロアルコキシ基またはハロアルキルチオ基を示す。)

【0032】前記金属錯体液晶化合物から構成される液晶化合物層が有機エレクトロルミネセンス素子のキャリア輸送層であるのが好ましい。前記有機エレクトロルミネセンス素子が複数の有機膜層からなり、その少なくとも1層がアモルファス状態を呈するアモルファス状態層であり、少なくとも1層が前記金属錯体液晶化合物から構成される液晶化合物層であるのが好ましい。

【0033】

【発明の実施の形態】本発明の導電性液晶素子は、一對の電極間に少なくとも1層の液晶化合物層が配置され、該液晶化合物層が少なくとも金属原子を1つ含む金属錯体液晶化合物から構成されることを特徴とする。本発明は、金属原子を含む金属錯体液晶の自己組織性による配向秩序度による良好な電流特性を利用し性能の高い

電子素子を実現するものである。

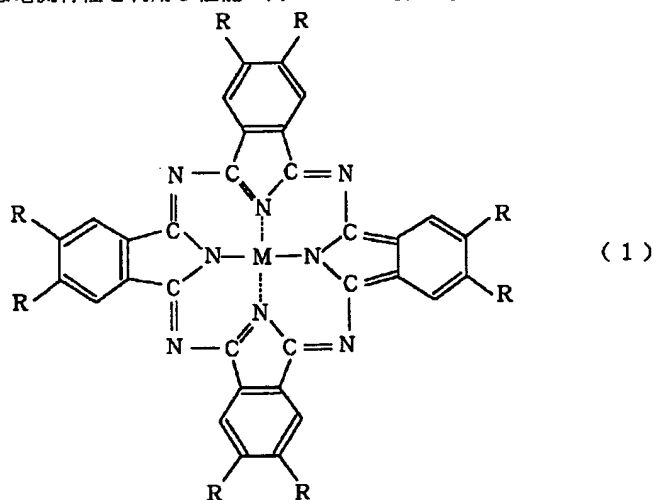
【0034】図1は本発明の導電性液晶素子の一実施態様を示す概略断面図である。同図において、本発明の導電性液晶素子は、透明基板35上に透明電極34を設け、該透明電極34と金属電極31の間に3層からなる有機層30を設けた構成からなる。該有機層30は発光層32と、ホール輸送層33と、液晶化合物層からなる液晶ホール注入層36からなる。液晶ホール注入層36は透明電極34上に設けられる。

【0035】本発明においては、液晶ホール注入層の液晶化合物層が少なくとも金属原子を1つ含む金属錯体液晶化合物から構成される。

【0036】前記金属錯体液晶化合物は、下記一般式(1)で表されるフタロシアニン金属錯体液晶であるのが好ましい。

【0037】

【化9】



【0038】下記一般式(1)中、Mは金属原子である。

【0039】Rはアルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、ハロアルキル基、ハロアルコキシ基またはハロ

アルキルチオ基を示す。アルキル基は $-C_nH_{2n+1}$ ($n=4\sim 20$) が好ましい。アルコキシ基とアルキルチオ基は $-OC_nH_{2n+1}$, $-SC_nH_{2n+1}$ ($n=4\sim 20$) が好ましい。ハロアルキル基は、上記アルキル基のHの一

部がF, ClまたはBrに置換されているものが好ましい。ハロアルコキシ基は、上記アルコキシ基のHの一部がF, ClまたはBrに置換されているものが好ましい。ハロアルキルチオ基は、上記アルキルチオ基のHの一部がF, ClまたはBrに置換されているものが好ましい。

【0040】金属錯体液晶化合物はディスコティックコラムナー相またはスメクティック相を有するのが好ましい。

【0041】金属錯体液晶化合物が電子素子などに期待されるのは、金属原子を分子内に内包しているため、エネルギーギャップE_g (HOMO-LUMO準位エネルギー差) を小さくすることが可能であることである。

【0042】一般的な、金属以外の原子で構成しているπ電子系を有する液晶化合物のE_gを小さくしようとすると、π電子系を分子内で大きく広げることが知られているが、液晶性との両立を考えると限界がある。周知のとおり、電子素子を考える場合、電子のエネルギー準位を制御することは不可欠であるため、液晶性を有する金属錯体の役割は重要である。

【0043】さらに、前述した通り、有機電子素子を考えた場合、電極から有機物への電子・ホールは、注入効率が非常に悪く、電極/有機物接合が問題となる。金属錯体液晶化合物は、金属を含むため金属錯体液晶化合物は、金属と有機物の中間的な性質を有し、注入効率が改

善されることが期待される。さらに、エネルギーギャップが小さいことによる、熱励起キャリア生成による導電性の向上や、一般的な液晶と同様、液晶性によって電極界面へのπ電子面が配向し注入効率向上が期待できる。このように、金属錯体液晶化合物の1. 金属的な性質、2. エネルギーギャップ制御性、3. π電子の電極面への配向など、非金属錯体液晶とは異なる特性が期待される。

【0044】前述した液晶化合物(1)~(4)、(6)、(7)に示した金属を含まない一般的な液晶は、紫外-可視吸収スペクトルの測定では、エネルギーギャップは3.2~3.5 eV程度であり可視光のエネルギーの範囲よりかなり高い。しかしながら、例えば、本発明の下記の構造式(2)に示すフタロシアニン液晶では2 eV以下であり、小さなエネルギーギャップを持つ。

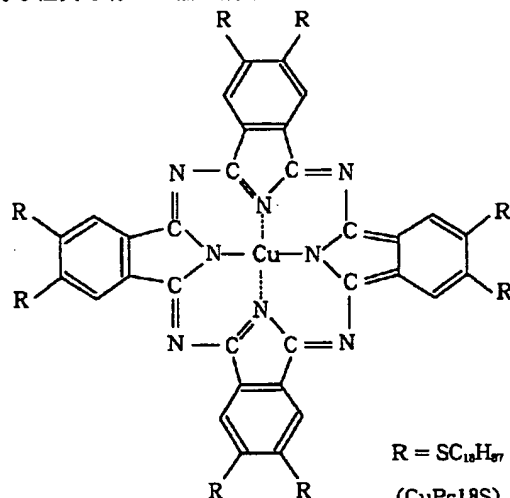
【0045】

【実施例】実施例1

以下、図1を参照しながら本実施例を説明する。本実施例に用いた金属錯体液晶化合物は一般式(1)に示したフタロシアニン液晶の一種であり、その構造を下記の構造式(2)に示す。

【0046】

【化10】



(2)

R = SC₁₈H₃₇

(CuPc18S)

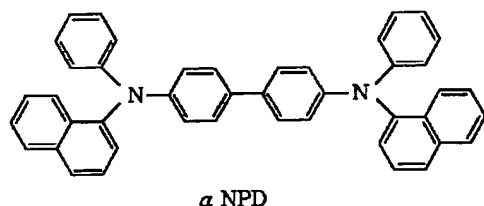
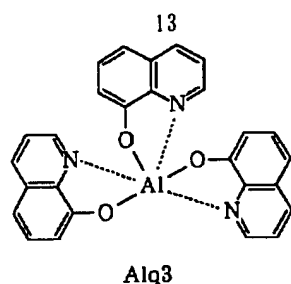
【化11】

【0047】本金属錯体液晶化合物は以下の相転移を示す。

結晶相→103℃→Dhd相→245℃→Iso相(昇温時)

Dhd相: ディスコティックヘキサゴナルオーダー相
図1の液晶性導電素子において、本実施例に用いた構成は、金属電極31と透明電極34の電極間に、上記液晶化合物を用いた液晶ホール注入層36を配置し、その上にホール輸送層として、下記に示したαNPD、その上にAlq3を積層した。

【0048】



【0049】作成方法の詳細は以下のとおりである。

1. 1mmの厚さのガラス基板上に、ITOを50nmの厚さでスパタリング法により形成した。紫外線照射による表面洗浄を行った。

【0050】上記透明電極層の上に、上記金属錯体液晶化合物を真空蒸着法により形成した。真空蒸着機内の圧力は約 1×10^{-3} Pa (1×10^{-3} Torr)であり、前記金属錯体液晶化合物を加熱することにより0.1nm/secの蒸着速度で膜形成した。得られた膜厚は8nmである。

【0051】さらに、同様の条件で α NPDとAlq3を連続してそれぞれ50nmの膜厚で形成した。これらの蒸着膜は、安定なアモルファス状態の膜である。その後、AlLi合金(Li含有量1.8%)を10nm、さらにAlを150nmの膜厚で形成して液晶性導電素子を得た。電極材料を2層にする理由は、低仕事関数のAlLi合金は、高電子注入が実現できるが、一方で外気などに接すると反応性が高く安定性が悪いため、Al電極を積層して保護するようにしてある。

【0052】別途各層を構成する各材料のイオン化ポテンシャル(HOMO準位に対応)とエネルギーギャップをそれぞれ光電子分光法および紫外-可視吸収スペクトルから求め、本実施例の素子のエネルギーダイアグラムを示したのが図2である。銅フタロシアニン液晶は、HOMO準位がITO電極のエネルギー準位に近づくことができ、ITOからのホール注入を α NPDなどに比べて低いエネルギー障壁で注入することができる。

【0053】このように作成したセルに、電圧を印加して、電圧-電流および電圧-輝度特性を測定した結果を図3および図4に示した。図3および図4で電圧値は、Al電極に対するITO電極の電位を示している。図3を見ればわかるように、本実施例の素子は優れた整流性を示し、銅フタロシアニン錯体液晶が良好なホール注入性・ホール輸送性を持つことが示されている。また、図3と図4の比較から、ほぼ、電流値に比例した発光が見られた。このことから、本実施例に用いた銅フタロシア

ニン錯体液晶が有機EL素子のキャリア注入層・輸送層として有効に働くことが明らかになった。

【0054】実施例2

実施例1の銅フタロシアニン液晶の製膜方法を真空蒸着法からスピンコート法に替えるほかは実施例1と同様に液晶性導電素子を作製した。

【0055】スピンコートは、紫外線照射による表面洗浄を行ったのち、0.2%の銅フタロシアニン液晶のクロロホルム溶液を1000rpmの回転数で基板を回転させて塗布した。その後、100℃、15分間乾燥した。膜厚を測定すると15nmであった。この基板を真空蒸着チャンパーに移し、後は、実施例1と同様に、 α NPDとAlq3をそれぞれ50nmづつ積層し、さらにAlLi/Al電極を積層した。

【0056】同様に、電圧-電流および電圧-輝度特性を測定すると、同電圧値に対して20%程度電流値が低下したが、実施例1同様に良い整流性を示し、本実施例の素子構成においても有機ELに有効なことが確認された。

【0057】

【発明の効果】以上説明した様に、本発明によれば、金属原子を含む金属錯体液晶の自己組織性による配向秩序度由来する良好なホール注入性・ホール輸送性を持つ電流特性を利用した性能の高い液晶性導電素子を得ることができた。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の導電性液晶素子の一実施態様を示す概略断面図である。

【図2】本発明の実施例1の導電性液晶素子のエネルギーダイアグラムを示す図である。

【図3】本発明の実施例1の導電性液晶素子の電圧-電流特性を示す図である。

【図4】本発明の実施例1の導電性液晶素子の電圧-輝度特性を示す図である。

【図5】従来の有機EL素子を示す概略断面図である。

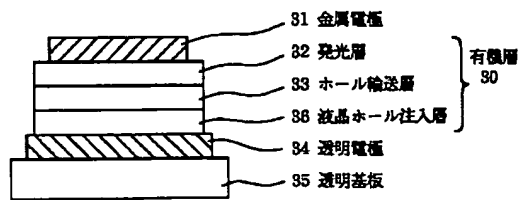
【図6】従来の有機EL素子を示す概略断面図である。

【符号の説明】

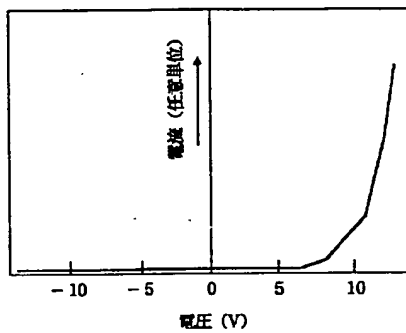
- 11 金属電極
- 12 発光層
- 13 ホール輸送層
- 14 透明電極
- 15 透明基板
- 16 電子輸送層
- 20 有機層
- 30 有機層
- 31 金属電極
- 32 発光層
- 33 ホール輸送層
- 34 透明電極
- 35 透明基板

3 6 液晶ホール注入層

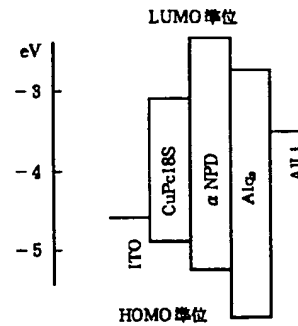
【図 1】



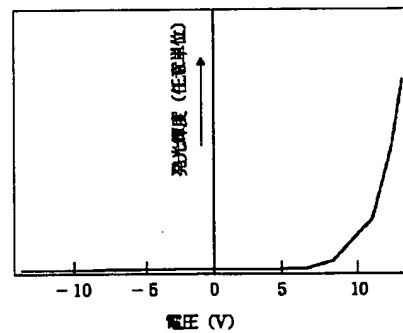
【図 3】



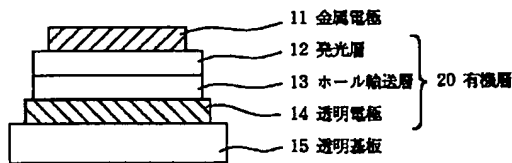
【図 2】



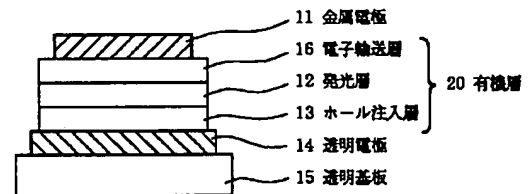
【図 4】



【図 5】



【図 6】



フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁷

識別記号

F I

ターマコード (参考)

C 0 7 F 5/06

H 0 1 L 29/28

(72) 発明者 滝口 隆雄

東京都大田区下丸子 3 丁目 30 番 2 号 キヤ
ノン株式会社内

(72) 発明者 森山 孝志

東京都大田区下丸子 3 丁目 30 番 2 号 キヤ
ノン株式会社内

F ターム (参考) 3K007 AB06 AB18 CA01 CB01 DA01

DB03 EA02 EB00 FA01

4C050 PA12

4H048 AB64 VA56 VA80 VB10